

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-327561
(P2003-327561A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)		
C 0 7 C	69/753	C 0 7 C	69/753	Z	2 H 0 4 9
	69/76		69/76	A	4 H 0 0 6
	69/92		69/92		4 H 0 2 7
	229/60		229/60		4 J 1 0 0
	233/63		233/63		
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)				最終頁に続く	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-57643 (P2003-57643)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成15年3月4日 (2003. 3. 4)	(72) 発明者	西川 尚之 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-57857 (P2002-57857)	(72) 発明者	西尾 亮 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成14年3月4日 (2002. 3. 4)	(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性液晶化合物、液晶重合体及びその用途

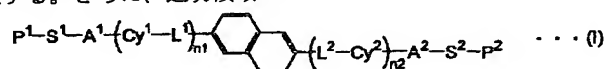
(57) 【要約】

【課題】 優れた屈折率異方性を有し、透明領域が広く、紫外光によるシーストランス転移を受けにくい重合性液晶化合物、及びかかる重合性液晶化合物からなる液晶重合体を提供する。また屈折率異方性が大きい光学位相差膜及び光学異方体を提供する。さらに、透明領域が*

* 広く、光によるシーストランス転移を受けにくい非線形光学素子及び電気光学素子を提供する。

【解決手段】 本発明の重合性液晶化合物は、下記一般式(I)：

【化1】

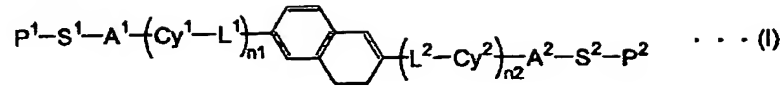


(一般式(I)中、P¹及びP²はそれぞれ独立に重合性基を表し、A¹、A²、L¹及びL²はそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、置換若しくは無置換のイミノ基又はこれらの組み合わせからな

る2価の連結基を表し、S¹及びS²はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、Cy¹及びCy²はそれぞれ独立に炭素原子数5～14の環状基を表し、n₁及びn₂はn₁+n₂が0～2となる整数を表す。)により表されることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)：



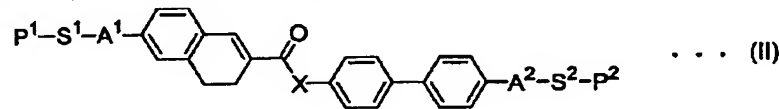
(一般式(I)中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に重合性基を表し、 A^1 、 A^2 、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、置換若しくは無置換のイミノ基又はこれらの組み合わせからなる2価の連結基を表し、 S^1 及び S^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 Cy^1 及び Cy^2 はそれぞれ独立に炭素原子※

*【化1】

※数5～14の環状基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は $n1+n2$ が0～2となる整数を表す。)により表されることを特徴とする重合性液晶化合物。

【請求項2】 請求項1に記載の重合性液晶化合物において、下記一般式(II)：

【化2】



(一般式(II)中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に重合性基を表し、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、置換若しくは無置換のイミノ基又はこれらの組み合わせからなる2価の連結基を表し、 S^1 及び S^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 X は酸素原子、硫黄原子又は置換若しくは無置換のイミノ基を表す。)により表されることを特徴とする重合性液晶化合物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の重合性液晶化合物において、前記 P^1 及び前記 P^2 の少なくとも一つがアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基であることを特徴とする重合性液晶化合物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の重合性液晶化合物において、前記 A^1 及び前記 A^2 のうち一方は酸素原子、硫黄原子又は置換若しくは無置換のイミノ基であり、他方はカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基であることを特徴とする重合性液晶化合物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の重合性液晶化合物が重合してなることを特徴とする液晶重合体。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の重合性液晶化合物と溶媒とを含むことを特徴とする液晶組成物。

【請求項7】 請求項5に記載の液晶重合体を含有することを特徴とする光学位相差膜。

【請求項8】 請求項5に記載の液晶重合体を含有することを特徴とする光学異方体。

★【請求項9】 請求項5に記載の液晶重合体を含有することを特徴とする非線形光学素子。

【請求項10】 請求項5に記載の液晶重合体を含有することを特徴とする電気光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

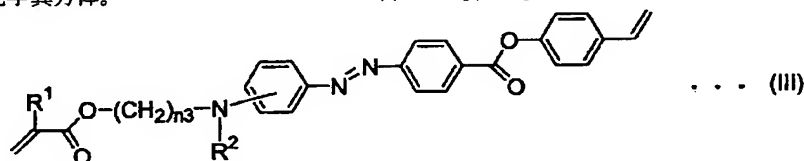
【発明の属する技術分野】本発明は、光電子機能性材料として有用な重合性液晶化合物、液晶重合体及びかかる重合体を用いた光学位相差膜、光学異方体、非線形光学素子及び電気光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】重合性基を有する液晶化合物は、液晶状態で重合することにより容易に光学異方体となるため、液晶ディスプレイの光学補償板(位相差板)や光ヘッド等の光学素子に利用されており、例えばSTN液晶ディスプレイの光学補償板(EP 0,423,881号等)、偏光ビームスプリッター(EP 0,428,213号等)等に用いられている。これらの光学素子に好適な液晶化合物は、例えば特許文献1～4等に記載されている。しかし従来の重合性液晶化合物は、使用の形態によって屈折率異方性が低かったり、波長分散性が適合しないことがある。そのため、屈折率異方性や波長分散性が改善された重合性液晶化合物の開発が望まれている。

【0003】また非線形光学特性を有する重合性液晶化合物は、有機非線形光学材料として利用することができる。例えば特開平11-322690号には、下記一般式(III)：

★【化3】



(一般式(III)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は低級アルキル基を表し、 $n3$ は4以上の整数を表

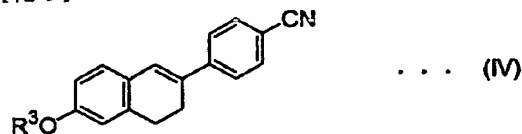
す。)により表される化合物等が記載されている。しかしながら、これらの化合物は分子内にアゾ結合を有する

3

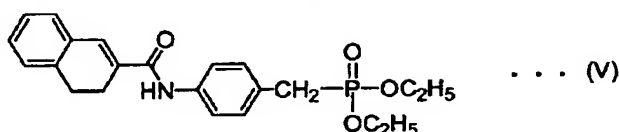
ため透明領域が狭く、さらに紫外光によるシストランス転移を受けやすいので、改善が望まれている。

【0004】なおヒドロキシナフタレン骨格を有する化合物として、特開昭59-163358号には下記一般式(IV)：

【化4】



*10



により表されるリン酸エステル化合物が記載されている。しかしこの化合物は重合性液晶化合物ではない。

【0005】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0,261,712号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第0,331,233号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0,405,713号明細書

【特許文献4】国際公開第93/22397号パンフレット

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、優れた屈折率異方性を有し、透明領域が広く、紫外光によるシストランス転移を受けにくい重合性液晶化合物、及びかかる重合性液晶化合物が重合してなる液晶重合体を提供することである。

【0007】本発明のもう一つの目的は、屈折率異方性が大きい光学位相差膜及び光学異方体を提供することである。

※ある。

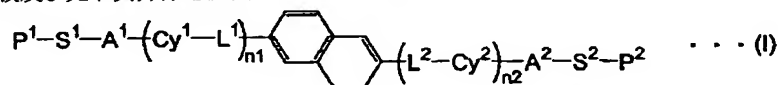
【0008】本発明のさらにもう一つの目的は、透明領域が広く、光によるシストランス転移を受けにくい非線形光学素子及び電気光学素子を提供することである。

20 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は特定の構造を有する新規な重合性液晶化合物は光電子機能性材料として優れており、屈折率異方性が大きい光学位相差膜及び光学異方体、並びに安定で透明領域が広い非線形光学素子及び電気光学素子を与えることを発見し、本発明に想到した。

【0010】即ち、本発明の重合性液晶化合物は、下記一般式(I)：

【化6】

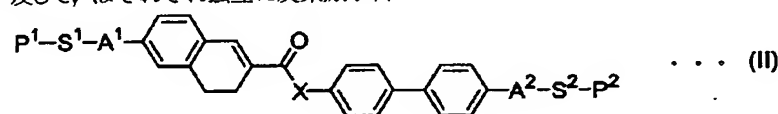


(一般式(I)中、P¹及びP²はそれぞれ独立に重合性基を表し、A¹、A²、L¹及びL²はそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、置換若しくは無置換のイミノ基又はこれらの組み合わせからなる2価の連結基を表し、S¹及びS²はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、Cy¹及びCy²はそれぞれ独立に炭素原子★

★数5～14の環状基を表し、n₁及びn₂はn₁+n₂が0～2となる整数を表す。)により表されることを特徴とする。

【0011】上記重合性液晶化合物のうち、特に下記一般式(II)：

【化7】



(一般式(II)中、P¹及びP²はそれぞれ独立に重合性基を表し、A¹及びA²はそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、置換若しくは無置換のイミノ基又はこれらの組み合わせからなる2価の連結基を表し、S¹及びS²はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又は置換若しくは無置換のイミノ基を表す。)により表される重合性液晶化合物が好ましい。

物が好ましい。

【0012】一般式(I)又は(II)により表される重合性液晶化合物は、(1) P¹及びP²の少なくとも一つがアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基である場合、及び/又は(2) A¹及びA²のうち一方が酸素原子、硫黄原子又は置換若しくは無置換のイミノ基で、他方がカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基である場合

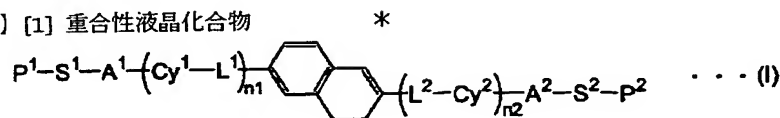
に、特に優れた光電子機能を発揮することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】[1] 重合性液晶化合物

* 本発明の重合性液晶化合物は、下記一般式(I)：

【化8】



により表される。

【0014】一般式(I)中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に重合性基を表す。重合性基としては、「液晶便覧」、丸善、2000年、p.409等にその例が記載されているが、例えばアクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、グリシジル基、ビニルオキシ基等が挙げられる。 P^1 及び P^2 の少なくとも一つは、アクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基であるのが好ましく、 P^1 及び P^2 は共にアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基であるのがより好ましい。

【0015】 A^1 、 A^2 、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、置換若しくは無置換のイミノ基又はこれらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、カルボニルオキシ基(-COO-)、オキシカルボニル基(-OCO-)、スルホニルオキシ基又は置換若しくは無置換のイミノ基であるのが好ましい。より好ましくは、 A^1 及び A^2 のうち一方は酸素原子、硫黄原子又は置換若しくは無置換のイミノ基であり、他方はカルボニルオキシ基(-COO-)又はスルホニルオキシ基である。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に単結合、カルボニルオキシ基(-COO-)、オキシカルボニル基(-OCO-)、カルボニルイミノ基(-CONH-)又はイミノカルボニル基(-NHCO-)であるのが好ましく、単結合、カルボニルオキシ基(-COO-)又はオキシカルボニル基(-OCO-)であるのがより好ましい。本発明の重合性液晶化合物を非線形光学素子又は電気光学素子に用いる場合には、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に単結合又はカルボニルオキシ基であるのが好まし※

※い。

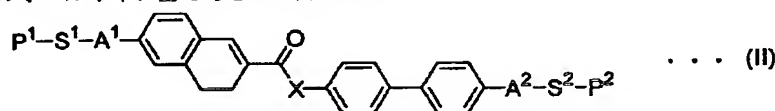
【0016】 S^1 及び S^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表す。 S^1 及び S^2 はヘテロ原子を含んでいても、環構造を含んでいても、また置換基を有していてもよい。この置換基の好ましい例としては、低級アルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基を有する炭素原子が不斉炭素となる場合は、R、S及びRSのうちいずれの立体配置でもよい。 S^1 及び S^2 はそれぞれ炭素原子数2~14の2価の連結基であるのが好ましく、炭素原子数2~10のアルキレン基であるのがより好ましい。

【0017】 Cy^1 及び Cy^2 はそれぞれ独立に炭素原子数5~14の環状基を表す。 Cy^1 及び Cy^2 は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよく、また非芳香族環でも芳香族環でもよい。 Cy^1 及び Cy^2 は環上に置換基を有してもよく、その置換基は好ましくは炭素原子数1~6の低級アルキル基、炭素原子数1~6の低級アルコキシ基又はハロゲン原子であり、より好ましくはメチル基、塩素原子又は臭素原子である。 Cy^1 及び Cy^2 はそれぞれベンゼン環又はナフタレン環であるのが好ましく、ベンゼン環であるのがより好ましい。

【0018】 $n1$ 及び $n2$ は $n1+n2$ が0~2となる整数を表す。 $n1$ 及び $n2$ はいずれか一方が0であるのが好ましい。 $n1$ 又は $n2$ が2のとき複数の L^1 、 L^2 、 Cy^1 及び Cy^2 は同じでも異なってもよい。

【0019】本発明の重合性液晶化合物は、下記一般式(II)：

【化9】



により表されるのが好ましい。一般式(II)中の P^1 、 P^2 、 A^1 、 A^2 、 S^1 及び S^2 は上記一般式(I)中のそれらと同義である。一般式(II)中、Xは酸素原子、硫黄原子又は置換若しくは無置換のイミノ基を表す。Xは酸素原子であるのが好ましい。

【0020】本発明の重合性液晶化合物の具体例を以下に示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

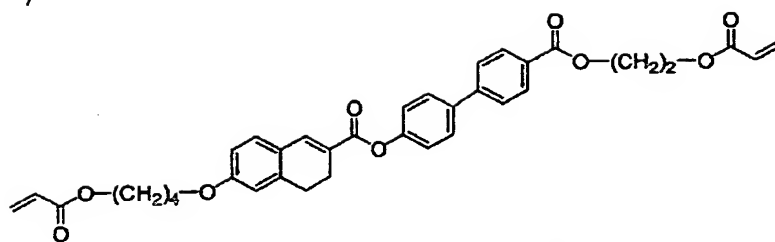
【0021】

【化10】

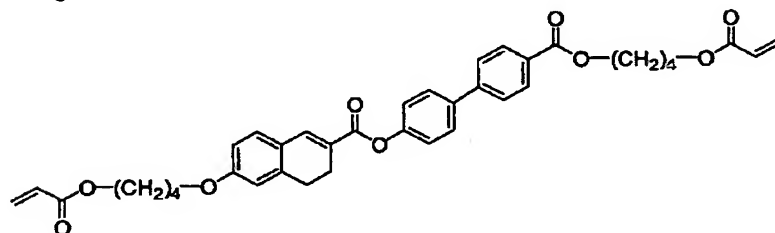
7

8

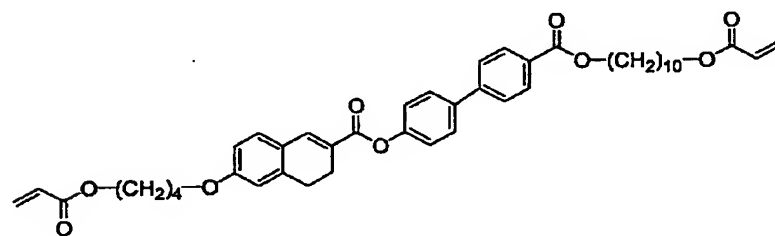
化合物 1



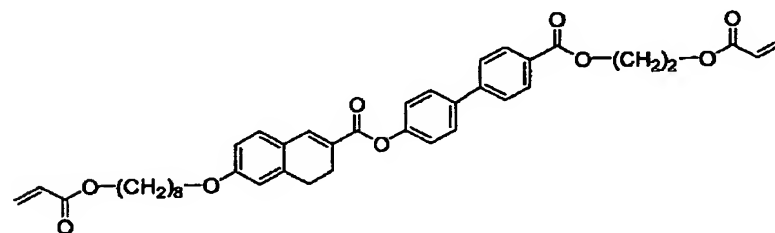
化合物 2



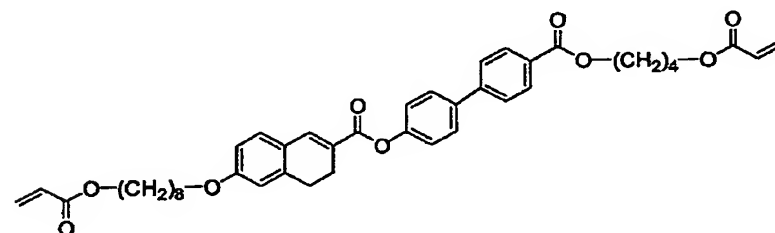
化合物 3



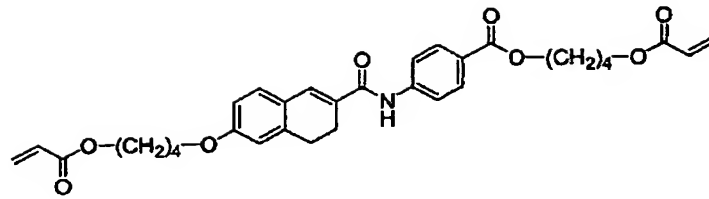
化合物 4



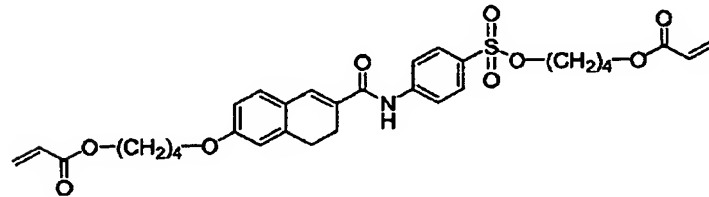
化合物 5



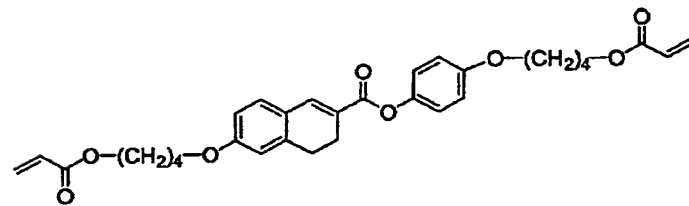
化合物 6



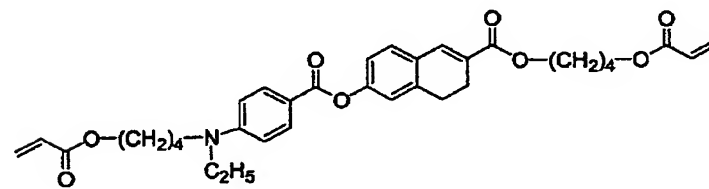
化合物 7



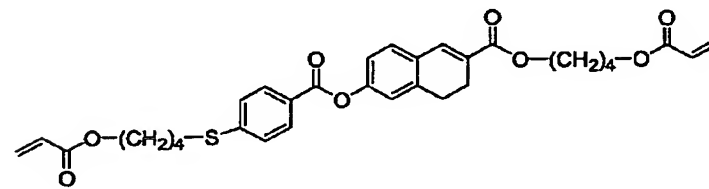
化合物 8



化合物 9



化合物 10

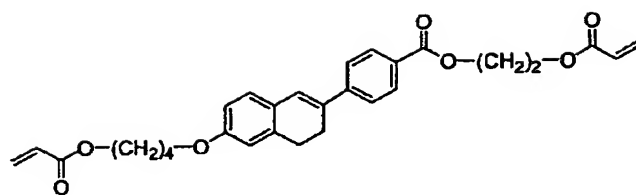


(7)

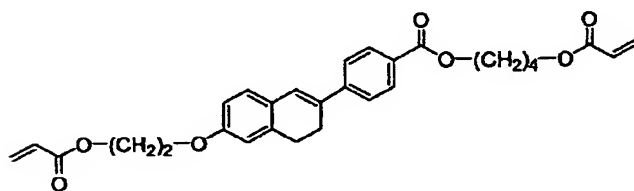
11

12

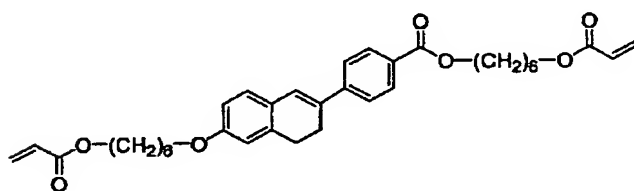
化合物11



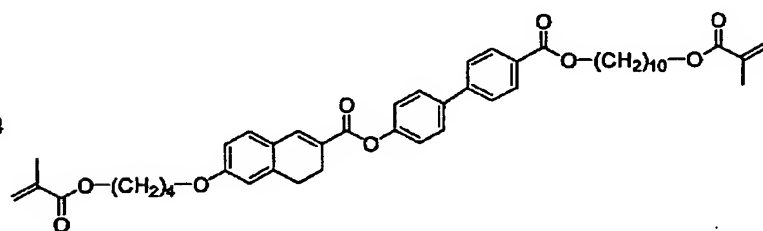
化合物12



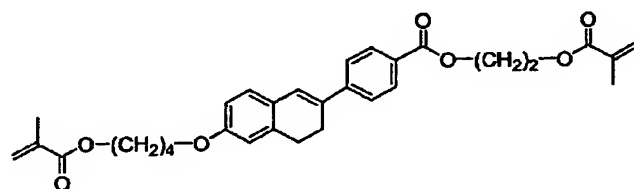
化合物13



化合物14



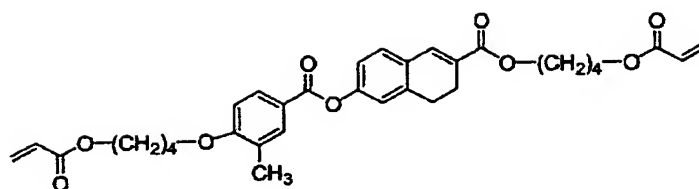
化合物15



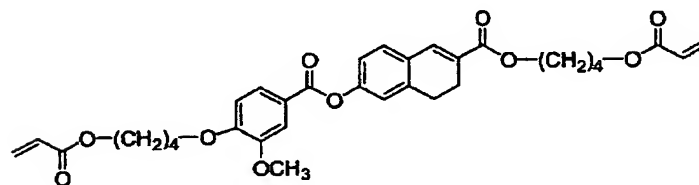
[0024]

[化13]

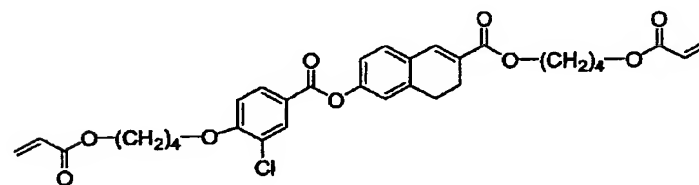
化合物16



化合物17



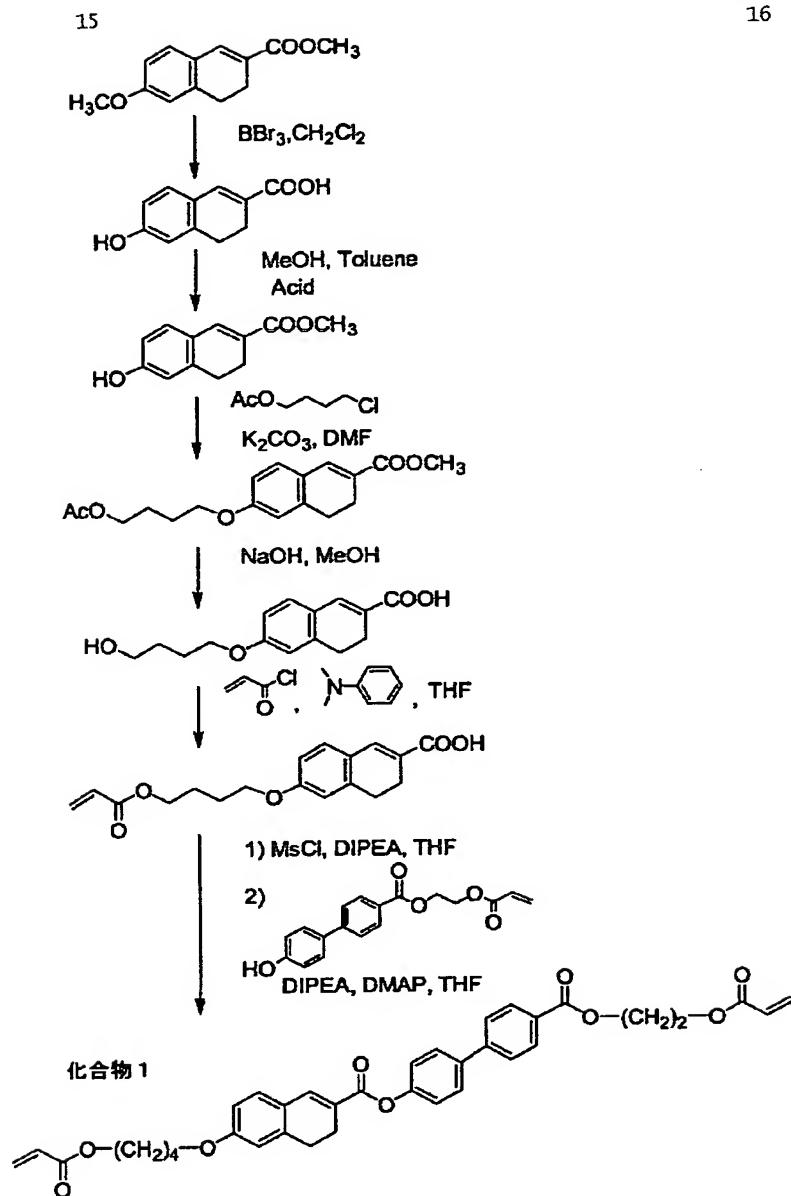
化合物18



【0025】例えば化合物1、9及び11の合成法を以下に示す。本発明の重合性液晶化合物はこれらの合成法に準じて合成できる。ただし、本発明はこれらに限定され

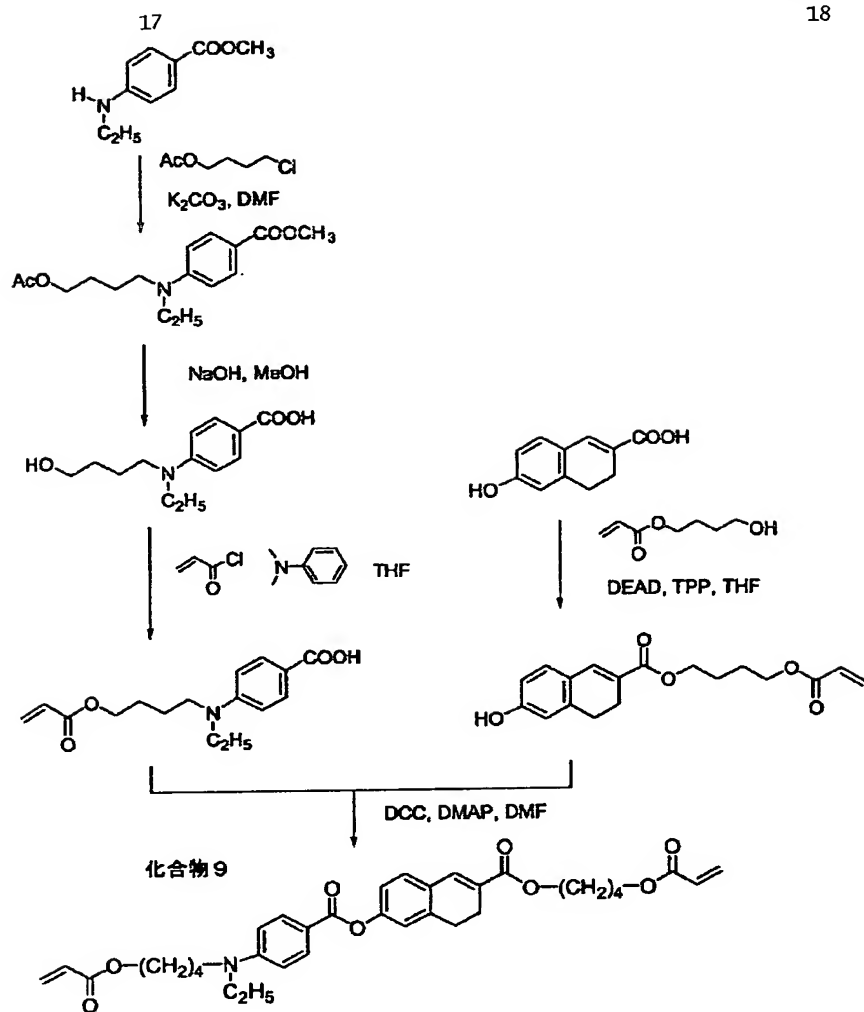
るものではない。

【0026】化合物1の合成例
〔化14〕



【0027】化合物9の合成例

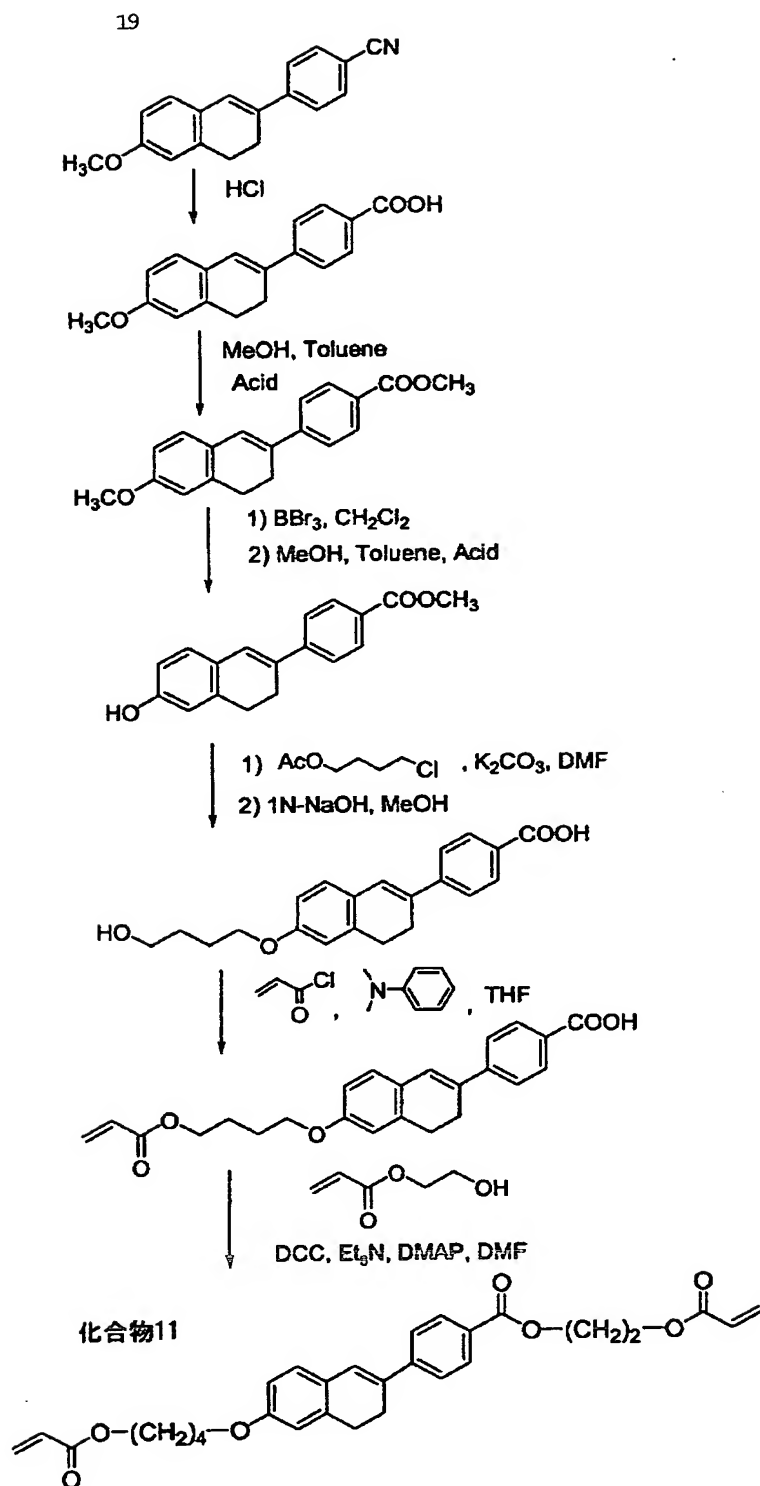
【化15】



【0028】化合物11の合成例

【化16】

(11)



【0029】[2] 液晶重合体

本発明の液晶重合体は、上記本発明の重合性液晶化合物が重合してなることを特徴とする。本発明の液晶重合体は一般的な手法を用いて製造することができ、例えば、

(a) ガラス板等の支持体に本発明の重合性液晶化合物を 50

含む液晶組成物を塗布し、(b) 重合性液晶化合物を配向させた状態で重合させることにより製造できる。

【0030】(a) 液晶組成物の塗布

重合体の製造に用いる支持体は特に限定されないが、好ましい例としてはガラス板、高分子フィルム、反射板等

が挙げられる。液晶組成物は、本発明の重合性液晶化合物に、溶媒とともに必要に応じて適切な重合開始剤、重合禁止剤、光増感剤、架橋剤、液晶配向助剤等の添加剤を含有させたものである。添加剤は公知のものでよい。液晶組成物に加える添加剤の量は特に限定されないが、添加剤の合計量は、液晶組成物全体を100重量%として30重量%以下であるのが好ましく、15重量%以下であるのがより好ましい。溶媒は限定的でなく、例えばテトラヒドロフラン (THF) 等が挙げられる。液晶組成物を支持体に塗布する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を用いることができる。

【0031】(b) 配向

重合性液晶化合物を配向させる方法としては、例えば上述の支持体に事前に配向処理を施す方法が挙げられる。支持体に配向処理を施す好ましい方法としては、各種ポリイミド系配向膜、ポリビニルアルコール系配向膜等からなる液晶配向層を支持体の上に設け、ラビング等の処理を行う方法が挙げられる。また、液晶組成物中の重合性液晶を配向させる方法としては、支持体上の液晶組成物に磁場や電場等を印加する方法等が挙げられる。液晶重合体を非線形光学素子又は電気光学素子に用いる場合は、電場を印加することにより重合性液晶化合物を配向させるのが好ましい。電場を印加する方法としては、例えば直流電場を印加する方法、コロナ放電を利用する方法等が挙げられ、コロナ放電を利用する方法が好ましい。

【0032】(c) 重合

液晶組成物は、熱又は電磁波を用いる公知の方法により重合させることができる。電磁波による重合反応としては、光重合開始剤を用いて紫外光を照射するラジカル重合が好ましい。また磁場や電場を印加しながら架橋するのも好ましい。支持体上に形成した液晶重合体はそのまま光学位相差膜、光学異方体、非線形光学素子、電気光学素子等に使用しても良いが、必要に応じて支持体から剥離したり、他の支持体に転写しても良い。

【0033】[3] 用途

本発明の液晶重合体は光学位相差膜、光学異方体、非線形光学素子、電気光学素子等に好適に利用できる。これらの用途自体は公知であるので、簡単に説明すると以下の通りである。光学位相差膜及び光学異方体は液晶ディスプレイの位相差フィルム、液晶ディスプレイの光学補償板（位相差板）、偏光ビームスプリッター等として使用できる。非線形光学素子及び電気光学素子は例えば導波路型光変調素子、光スイッチ等を使用することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1

Bull. Chem. Soc. Fr.誌 512頁（1950年）に記載されている方法により合成した21.8 gの1,2-ジヒドロ-7-メトキシナフタレン-3-カルボン酸メチルを218 mLのジクロロメタンに溶解し、トリ臭化ほう素のジクロロメタン溶液218 mL（1.68 M）を加えた。得られた溶液を室温で2時間攪拌した後氷水に注ぎ、沈殿した19 gの1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸を吸引ろ過により集めた。

【0036】得られた1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸を500 mLのトルエンに分散させ、30 mLのメタノール及び2 gのバタールエンズルホン酸を加えて加熱し、ディーンスタークにより反応で生じた水を除去しながら還流下で8時間攪拌した。その後反応液を水で洗浄し、減圧下で濃縮した。得られた残留物をアセトニトリルで再結晶させ、17.2 gの1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸メチルを得た。

【0037】得られた1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸メチルのうち3.0 gをDMFに溶解し、2.4 gのアセチルオキシブチルクロリド、3.5 gの炭酸カリウム及び0.15 gのよう化ナトリウムを加え、100℃に加熱して8時間攪拌した。攪拌後の反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。残留物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶離液は、酢酸エチル：ヘキサン＝2：8）により精製し、3.0 gの1,2-ジヒドロ-7-(4-アセチルオキシブチルオキシ)ナフタレン-3-カルボン酸メチルを得た。

【0038】得られた1,2-ジヒドロ-7-(4-アセチルオキシブチルオキシ)ナフタレン-3-カルボン酸メチルのうち3.0 gをメタノールに溶解し、1 N-水酸化ナトリウム水溶液を加えて60℃で5時間攪拌した。攪拌後の反応液に水を加え、酢酸エチルで洗浄した後、酸性になるまで塩酸を加えて2.7 gの1,2-ジヒドロ-7-(4-ヒドロキシブチルオキシ)ナフタレン-3-カルボン酸を得た。

【0039】得られた1,2-ジヒドロ-7-(4-ヒドロキシブチルオキシ)ナフタレン-3-カルボン酸のうち2.7 gを50 mLのTHFに溶解し、1.6 gのN,N-ジメチルアニリン及び1.03 mLのアクリロイルクロリドを加えて室温で2日間攪拌した。得られた反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮し、生成した固体をヘキサンで洗浄することにより2.4 gの1,2-ジヒドロ-7-(4-アクリロイルオキシブトキシ)ナフタレン-3-カルボン酸を得た。

【0040】次に1.0 gのメシルクロリドを5 mLのTHFに溶解し、2.4 gの1,2-ジヒドロ-7-(4-アクリロイルオキシブトキシ)ナフタレン-3-カルボン酸、1.0 gのジソプロピルエチルアミン及び5 mLのTHFの混合液を滴下し

て氷冷下において1時間攪拌した。続いて反応液に、2.36 gの4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチル、1.0 gのジイソプロピルエチルアミン及び5 mLのTHFの混合液を加えた。得られた反応液を室温で8時間攪拌して水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮した。残留物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶離液は、ジクロロメタン：酢酸エチル=95：5）を用いて精製し、1.2 gの化合物1を得た。

【0041】合成した化合物1の構造をNMRスペクトル及びMSスペクトルにより確認し、相挙動を調べた。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.8-2.0 (4H, m), 2.72 (2H, m), 2.29 (2H, m), 4.04 (2H, t), 4.25 (2H, t), 4.54 (2H, t), 4.59 (2H, t), 5.8-5.9 (2H, m), 6.1-6.2 (2H, m), 6.5-6.5 (2H, m), 6.70 (1H, dd), 6.76 (1H, d), 7.22 (1H, d), 7.29 (2H, d), 7.64 (2H, d), 7.67 (2H, d), 7.76 (1H, s), 8.12 (2H, d)

Fab MASS ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ =611

相挙動: 66.3°C-Sx-93.1°C-Sa-146°C-N-153°C-I

(Sx:Sa:スメクチック相、N:ネマチック相、I:等方性液体)

【0042】実施例2

4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチルの代わりに4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 4-アクリロイルオキシブチルを用いた以外、実施例1と同様にして化合物2を合成した。得られた化合物2の構造をNMRスペクトル及びMSスペクトルにより確認し、相挙動を調べた。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.6-2.0 (8H, m), 2.72 (2H, m), 2.29 (2H, m), 4.04 (2H, t), 4.25 (2H, t), 4.54 (2H, t), 4.59 (2H, t), 5.8-5.9 (2H, m), 6.1-6.2 (2H, m), 6.5-6.5 (2H, m), 6.70 (1H, dd), 6.76 (1H, d), 7.22 (1H, d), 7.29 (2H, d), 7.64 (2H, d), 7.67 (2H, d), 7.76 (1H, s), 8.12 (2H, d) Fab MASS ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ =639

相挙動: 116°C-Sc-153°C-I

(Sc:スメクチック相、I:等方性液体)

【0043】実施例3

4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチルの代わりに4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 10-アクリロイルオキシデシルを用いた以外、実施例1と同様にして化合物3を合成した。得られた化合物3の構造をNMRスペクトル及びMSスペクトルにより確認し、相挙動を調べた。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.3-1.5 (12H, m), 1.67 (2H, m), 1.76 (2H, m), 1.8-2.0 (4H, m), 2.73 (2H, m), 2.90 (2H, m), 4.04 (2H, t), 4.15 (2H, t), 4.25 (2H, t), 4.33 (2H, t), 5.8-5.9 (2H, m), 6.1-6.2 (2H, m), 6.5-6.5 (2H, m), 6.70 (1H, dd), 6.76 (1H, d),

7.20 (1H, d), 7.29 (2H, d), 7.64 (2H, d), 7.67 (2H, d), 7.76 (1H, s), 8.13 (2H, d)

Fab MASS ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ =723

相挙動: 43.6°C-Sc-75.5°C-Sa-129°C-I

(Sc:Sa:スメクチック相、I:等方性液体)

【0044】実施例4

アセチルオキシブチルクロリドの代わりにアセチルオキシオクチルクロリドを用いた以外、実施例1と同様にして化合物4を合成した。得られた化合物4の構造をNMRスペクトル及びMSスペクトルにより確認し、相挙動を調べた。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.3-1.5 (8H, m), 1.68 (2H, m), 1.80 (2H, m), 2.73 (2H, m), 2.90 (2H, m), 3.99 (2H, t), 4.16 (2H, t), 4.53 (2H, t), 4.59 (2H, t), 5.8-5.9 (2H, m), 6.1-6.2 (2H, m), 6.5-6.5 (2H, m), 6.70 (1H, dd), 6.76 (1H, d), 7.20 (1H, d), 7.29 (2H, d), 7.64 (2H, d), 7.67 (2H, d), 7.76 (1H, s), 8.13 (2H, d)

Fab MASS ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ =667

20 相挙動: 37.2°C-Sc-65.7°C-Sa-144.1°C-I

(Sc:Sa:スメクチック相、I:等方性液体)

【0045】実施例5

アセチルオキシブチルクロリドの代わりにアセチルオキシオクチルクロリドを用い、4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチルの代わりに4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 4-アクリロイルオキシブチルを用いた以外、実施例1と同様にして化合物5を合成した。得られた化合物5の構造をNMRスペクトル及びMSスペクトルにより確認し、相挙動を調べた。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.3-1.5 (8H, m), 1.68 (2H, m), 1.80 (2H, m), 1.8-2.0 (4H, m), 2.73 (2H, m), 2.90 (2H, m), 3.99 (2H, t), 4.16 (2H, t), 4.25 (2H, t), 4.39 (2H, t), 5.8-5.9 (2H, m), 6.1-6.2 (2H, m), 6.5-6.5 (2H, m), 6.70 (1H, dd), 6.76 (1H, d), 7.20 (1H, d), 7.29 (2H, d), 7.64 (2H, d), 7.67 (2H, d), 7.76 (1H, s), 8.13 (2H, d)

Fab MASS ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ =695

相挙動: 39.2°C-Sc-67.3°C-Sa-147.6°C-I

(Sc:Sa:スメクチック相、I:等方性液体)

【0046】実施例6

4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチルの代わりに4-アミノ安息香酸 4-アクリロイルオキシブチルを用いた以外、実施例1と同様にして化合物6を合成した。得られた化合物6のMSスペクトルを測定した。Fab MASS ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ =562

【0047】実施例7

4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチルの代わりに4-アミノベンゼンスルホン酸 4-アクリロイルオキシブチルを用いた以外、実施例1

と同様にして化合物7を合成した。得られた化合物7のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=598

【0048】実施例8

4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチルの代わりに4-アクリロイルオキシブチルオキシフェノールを用いた以外、実施例1と同様にして化合物8を合成した。得られた化合物8のMSスペクトルを測定した。Fab MASS (M+H)⁺=535

【0049】実施例9

実施例1と同様にして得られた19 gの1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸を100 mLのTHFに溶解し、ジエチルアゾジカルボキシレート(40%トルエン溶液)20 g、30 gのトリフェニルホスフィン及び15 gのアクリル酸 4-ヒドロキシブチルを加えた。反応液を8時間攪拌した後、減圧下で濃縮した。残留物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液は、ヘキサン：酢酸エチル=7:3)を用いて精製し、27 gの1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸4-アクリロイルオキシブチルを得た。

【0050】次に18 gの4-エチルアミノ安息香酸メチルを100 mLのDMFに溶解し、15 gのアセチルオキシブチルクロリド、27 gの炭酸カリウム及び2 gのよう化ナトリウムを加えて100°Cに加熱し、8時間攪拌した。得られた反応液にメタノールと1 N水酸化ナトリウム水溶液を加え、さらに2時間攪拌した。反応液の水層を酢酸エチルで洗った後、塩酸を加えて生じた沈殿物を集め、11 gのN-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ安息香酸を得た。

【0051】得られたN-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ安息香酸のうち2.4 gを20 mLのDMFに溶解し、1.2 gのN,N-ジメチルアニリン及び1.1 mLのアクリロイルクロリドを加えて室温で8時間攪拌した。続いて反応液を水に加え、生じた沈殿物をアセトニトリルで再結晶させ、1.8 gのN-エチル-N-(4-アクリロイルオキシブチル)アミノ安息香酸を得た。

【0052】得られたN-エチル-N-(4-アクリロイルオキシブチル)アミノ安息香酸のうち0.30 g、合成した1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸 4-アクリロイルオキシブチルのうち0.36 g、0.21 gのジシクロヘキシルカルボジイミド及び0.13 gのジイソプロピルエチルアミンを10 mLのDMFに溶解し、8時間攪拌した。その後反応液に水を加えて酢酸エチルで抽出し、抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。残留物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液は、クロロホルム：酢酸エチル=7:3)により精製し、0.2 gの化合物9を得た。合成した化合物9のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=590

【0053】実施例10

4-エチルアミノ安息香酸メチルの代わりに4-メルカプト安息香酸メチルを用いた以外、実施例9と同様にして化合物10を合成した。得られた化合物10のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=579

【0054】実施例11

特開昭59-163358号に記載の方法に準じて合成した5.2 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-シアノフェニル)-7-メトキシナフタレンを50 mLのエチレングリコールモノメチルエーテルに加え、さらに25 mLの2 N水酸化ナトリウム水溶液を加えて還流下で12時間攪拌した。その後反応液に水を加え、酢酸エチルで洗浄した。反応液に塩酸を加えて生じた沈殿物を集め、2.6 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-メトキシナフタレンを得た。

【0055】得られた2.6 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-メトキシナフタレンを50 mLのトルエンに分散させ、3 mLのメタノール及び0.2 gのバトリエンスルホン酸を加えて加熱し、ディーンスタークにより反応で生じた水を除去しながら還流下で8時間攪拌した。その後反応液を水で洗浄し、減圧下で濃縮した。得られた残留物をアセトニトリルで再結晶させ、2.1 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-メトキシカルボニルフェニル)-7-メトキシナフタレンを得た。

【0056】得られた2.1 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-メトキシカルボニルフェニル)-7-メトキシナフタレンを30 mLのジクロロメタンに加え、トリ臭化ほう素のジクロロメタン溶液(1.68 M)を30 mL加えた。反応液を室温で2時間攪拌した後、氷水に注いで生じた沈殿物を吸引ろ過により集め、1.5 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-ヒドロキシナフタレンを得た。

【0057】得られた1.5 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-ヒドロキシナフタレンを50 mLのトルエンに分散させ、3 mLのメタノール及び0.2 gのバトリエンスルホン酸を加えて加熱し、ディーンスタークにより反応で生じた水を除去しながら還流下で8時間攪拌した。その後反応液を水で洗浄し、減圧下で濃縮した。得られた残留物をアセトニトリルで再結晶させ、1.2 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-メトキシカルボニルフェニル)-7-ヒドロキシナフタレンを得た。

【0058】得られた1,2-ジヒドロ-3-(4-メトキシカルボニルフェニル)-7-ヒドロキシナフタレンのうち0.52 gを10 mLのDMFに溶解し、0.48 gのアセチルオキシブチルクロリド、0.7 gの炭酸カリウム及び0.04 gのよう化ナトリウムを加えて100°Cに加熱し、8時間攪拌した。その後反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。残留物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液は、酢酸エチル：ヘキサン=2:8)により精製し、0.6gの1,2-ジヒドロ-3-(4-メトキシカルボニルフェニル)-7-(4-アセチルオキシブチルオキシ)ナフタレンを得た。

【0059】得られた0.6 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-メトキシカルボニルフェニル)-7-(4-アセチルオキシブチルオキシ)ナフタレンをメタノールに溶解し、1 N-水酸化ナトリウム水溶液を加えて60°Cで5時間攪拌した。攪拌後の反応液に水を加え、酢酸エチルで洗浄した後、酸性になるまで塩酸を加えて0.34 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-(4-ヒドロキシブチルオキシ)ナフタレンを得た。

【0060】得られた0.34 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-(4-ヒドロキシブチルオキシ)ナフタレンを20 mLのTHFに溶解し、0.16 gのN,N-ジメチルアニリン及び0.25 mLのアクロイルクロリドを加えて室温で2日間攪拌した。得られた反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮し、生成した固体をヘキサンで洗浄することにより0.32 gの1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)ナフタレンを得た。

【0061】得られた1,2-ジヒドロ-3-(4-カルボキシフェニル)-7-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)ナフタレンのうち0.3 g、0.1 gのアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、0.2 gのジシクロヘキシルカルボジイミド、0.1 gのトリエチルアミン及び0.05gのジメチルアミノピリジンを用いた以外、実施例11と同様にして化合物11を合成した。得られた化合物11のMSスペクトルを測定した。Fab MASS (M+H)⁺=491

【0062】実施例12

アセチルオキシブチルクロリドの代わりにアセチルオキシエチルクロリドを用い、アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの代わりにアクリル酸 4-ヒドロキシブチルを用いた以外、実施例11と同様にして化合物12を合成した。得られた化合物12のMSスペクトルを測定した。Fab MASS (M+H)⁺=491

【0063】実施例13

アセチルオキシブチルクロリドの代わりにアセチルオキシヘキシルクロリドを用い、アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの代わりにアクリル酸 6-ヒドロキシヘキシルを用いた以外、実施例11と同様にして化合物13を合成した。得られた化合物13のMSスペクトルを測定した。Fab MASS (M+H)⁺=575

【0064】実施例14

アクロイルクロリドの代わりにメタアクリロイルクロリドを用い、4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 2-アクリロイルオキシエチルの代わりに4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸 10-メタアクリロイルオキシデシルを用いた以外、実施例1と同様にして化合物14を合

成した。得られた化合物14のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=751

【0065】実施例15

アクロイルクロリドの代わりにメタアクリロイルクロリドを用い、アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの代わりにメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルを用いた以外、実施例11と同様にして化合物15を合成した。得られた化合物15のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=519

10 【0066】実施例16

1.3 gのメシルクロリドを5 mLのTHFに溶解し、2.8 gの3-メチル-4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸、1.3 gのジイソプロピルエチルアミン及び5 mLのTHFの混合液を滴下して氷冷下において1時間攪拌した。攪拌後の反応液に、実施例9と同様の方法により合成した3.2 gの1,2-ジヒドロ-7-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸 4-アクリロイルオキシブチル、1.3 gのジイソプロピルエチルアミン及び5 mLのTHFの混合液を加えた。反応液を室温で8時間攪拌した後水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。残留物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶離液は、ジクロロメタン：酢酸エチル=90：10）により精製し、3.4 gの化合物16を得た。合成した化合物16のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=577

20 【0067】実施例17

3-メチル-4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸の代わりに3-メトキシ-4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸を用いた以外、実施例16と同様にして化合物17を合成した。得られた化合物17のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=593

30 【0068】実施例18

3-メチル-4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸の代わりに3-クロロ-4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸を用いた以外、実施例16と同様にして化合物18を合成した。得られた化合物18のMSスペクトルを測定した。

Fab MASS (M+H)⁺=597

40 【0069】実施例19

日産化学工業(株)製のポリイミド系配向膜（SE-150）を塗布したガラス基板にラビング処理を施した後、下記表1に示す組成を有する液晶組成物をスピンコーティング法（1000 rpm、20 s）により塗布した。基板上の液晶組成物を連続的に乾燥・加熱し（配向熟成）、さらに紫外線を照射して膜厚が1.2 μmの光学位相差膜を作製した。エリブソメトリーにより測定した架橋膜の屈折率異方性は、Δn=0.29（633 nm）であった。また従来の光学位相差膜として、Die Angew. Macromol. Chem.誌、第183巻、45頁（1990年）に記載の1,4-フェニレンビス(4-

[6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ]ベンゾエー
ト)を用いて架橋膜を作製したところ、屈折率異方性
は、 $\Delta n = 0.14$ であった。本実施例の光学位相差膜は、
従来の光学位相差膜に比べて高い屈折率異方性を有して
いることが分かった。

【0070】

表1 液晶組成物の組成

成分	添加量
化合物1	20.0重量%
セルロースアセテートブチレート	0.02重量%
光重合開始剤 (日本チバガイギー(株)製、イルガキュア651)	0.2重量%
増感剤	0.06重量%
THF	79.72重量%

【0071】実施例20

下記表2に示す組成を有する液晶組成物をスピンコーテ
ィング法(1000 rpm、20 s)によりガラス基板に塗布し
た。基板上的液晶組成物をコロナポーリング条件下(タ
ングステン針電極、5 kV直流電圧印加)において連続的
に乾燥・加熱し(配向熟成)、さらに紫外線を照射して
膜厚が0.5 μ mの架橋膜(非線形光学素子)を作製した。
得られた非線形光学素子に対し、YHGレーザーの赤外光
(波長:1.06 μ m)を照射し、第二高調波の発生を確認
した。作製した非線形光学素子からの第二高調波の強度
は6ヶ月後も保持されていた。

【0072】

*

表2 液晶組成物の組成

成分	添加量
化合物4	10.0重量%
光重合開始剤 (日本チバガイギー(株)製、イルガキュア651)	0.2重量%
増感剤	0.06重量%
THF	89.74重量%

【0073】実施例21

表2に示す組成を有する液晶組成物をスピンコーティ
ング法(1000 rpm、20 s)によりITOガラス基板に塗布し
た。基板上的液晶組成物をコロナポーリング条件下(タ
ングステン針電極、5 kV直流電圧印加)において連続的
に乾燥・加熱し(配向熟成)、さらに紫外線を照射して
膜厚が0.5 μ mの架橋膜を作製した。次に架橋膜上面にアル
ミを蒸着し、電気光学素子を得た。作製した電気光学
素子の電気光学効果をAppl. Phys. Lett.誌、第56巻、1
734頁(1990年)に記載の方法により確認した。

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の重合性液
晶化合物は光電子機能性材料として優れており、この重
合性液晶化合物からなる液晶重合体は光学位相差膜、光
学異方体、非線形光学素子及び電気光学素子に好適であ
る。

20

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 7 C 309/76		C 0 7 C 309/76	
323/62		323/62	
C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10	
C 0 9 K 19/32		C 0 9 K 19/32	
19/38		19/38	
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/13	5 0 0	G 0 2 F 1/13	5 0 0

F ターム(参考) 2H049 BA05 BA06 BA42 BC22 BC25
4H006 AA01 AA03 AB64 BJ50 BM30
BM72 BP30 BT12 BT22 BT26
BT32 BT36 BU46 BV64 TA04
4H027 BA11 BD07 DM03
4J100 AL66P BA02P BA05P BA15P
BA28P BA34P BA51P BA55P
BB01P BC43P BC44P BC48P
CA01 CA04 DA66 JA32 JA39